

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 12 February 2001 (12.02.01)	
International application No. PCT/EP00/05171	Applicant's or agent's file reference H 4163 PCT
International filing date (day/month/year) 06 June 2000 (06.06.00)	Priority date (day/month/year) 15 June 1999 (15.06.99)
Applicant HENSEN, Hermann et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

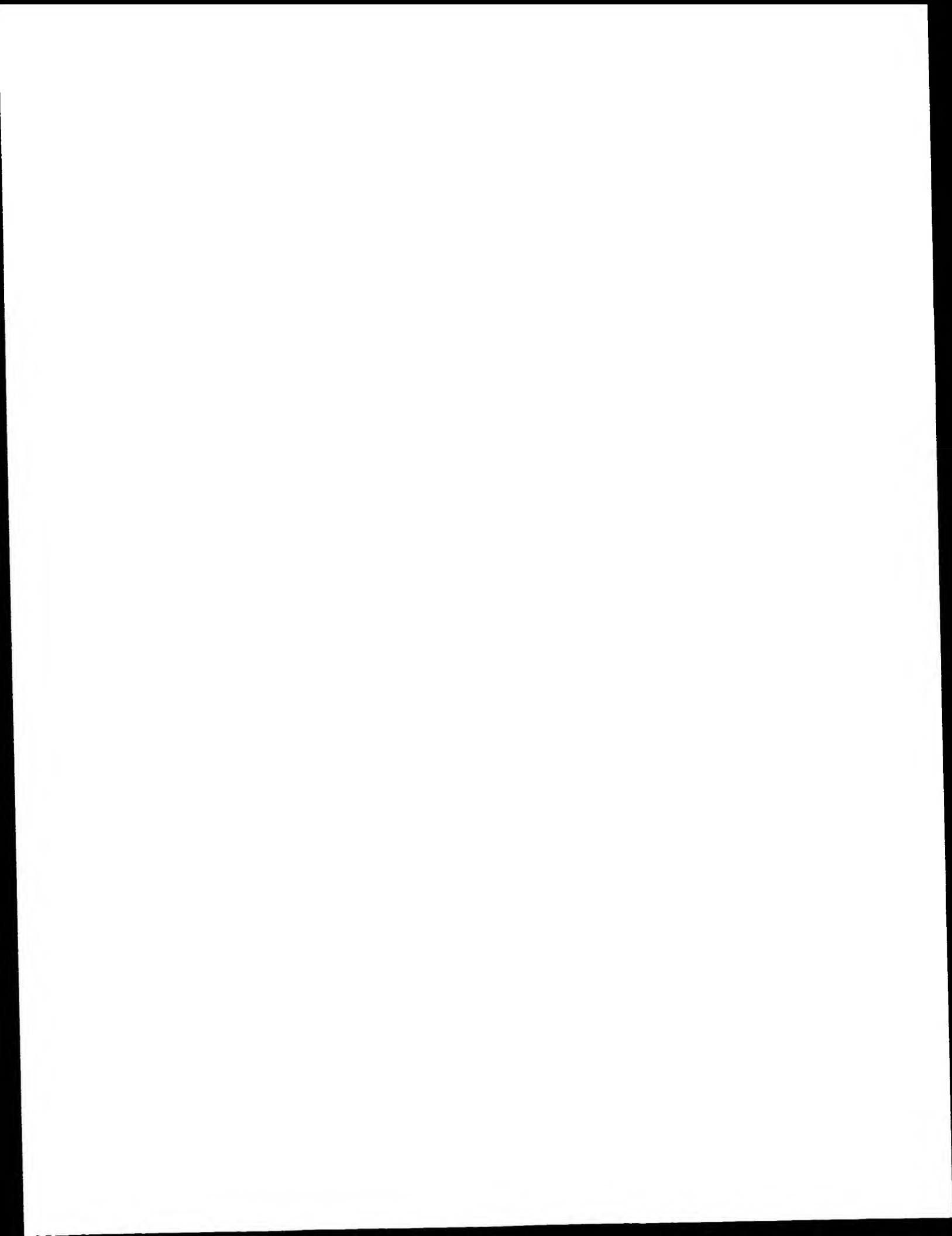
☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 21 December 2000 (21.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Juan Cruz
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



EL

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/76465 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/09

87, D-47057 Duisburg (DE). SEIPEL, Werner [US/US];
Hofstrasse 29, D-40723 Hilden (US). KOESTER, Josef
[DE/DE]; Fährstrasse 226, D-40221 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05171

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2000 (06.06.2000)

(81) Bestimmungsstaat (*national*): US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 27 075.9 15. Juni 1999 (15.06.1999) DE

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE];
Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HENSEN, Hermann
[DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-42781 Haan (DE). EG-
GERS, Anke [DE/DE]; Fürstenwall 137, D-40215 Düs-
seldorf (DE). KOSBOTH, Celia [DE/DE]; Sternbuschweg

(54) Title: METHOD FOR THE DURABLE SHAPING OF KERATIN FIBRES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DAUERHAFTEN VERFORMUNG VON KERATINFASERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the durable shaping of keratin fibres, in which the fibres are treated with an aqueous preparation of a keratin-reducing substance before and/or after mechanical shaping. Once the substance has taken effect, the fibres are rinsed with a first rinse and then fixed with an aqueous preparation of an oxidation agent. Once said oxidation agent has taken effect, the fibres are rinsed again. The method is characterised in that an aqueous preparation of the keratin-reducing substance and/or the oxidation agent is used, containing (a) 0.1 to 20 % by weight of alkoxylated carboxylic acid esters and (b) 0.1 to 20 % by weight of fatty acid partial glycerides, with the proviso that the quantities indicated, together with the addition of water and optionally additional auxiliary agents and additives amount to 100 % by weight.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, bei welchem man die Faser vor und/oder nach einer mechanischen Verformung mit einer wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz behandelt, nach einer Einwirkungszeit mit einer ersten Spülung spült, dann mit einer wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels fixiert und ebenfalls nach einer Einwirkungszeit spült, welches sich dadurch auszeichnet, daß man wäßrige Zubereitung der keratinreduzierenden Substanz und/oder des Oxidationsmittels mit (a) 0,1 bis 20 Gew.-% alkoxylierten Carbonsäureestern und (b) 0,1 bis 20 Gew.-% Fettsäurepartialglyceride einsetzt, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

WO 00/76465 A1



Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern unter Einsatz von alkoxylierten Carbonsäureestern und Partialglyceriden sowie deren Verwendung zur Herstellung von Wellmitteln.

Stand der Technik

Die dauerhafte Verformung von Keratinfasern wird üblicherweise so durchgeführt, daß man die Faser mechanisch verformt und die Verformung durch geeignete Hilfsmittel festlegt. Vor und/oder nach dieser Verformung behandelt man die Faser mit der wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz und spült nach einer Einwirkungszeit mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung. In einem zweiten Schritt behandelt man dann die Faser mit der wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels. Nach einer Einwirkungszeit wird auch dieses ausgespült und die Faser von den mechanischen Verformungshilfsmitteln (Wickler, Papilloten) befreit.

Die wäßrige Zubereitung des Keratinreduktionsmittels ist üblicherweise alkalisch eingestellt, damit die Faser quillt und auf diese Weise ein tiefes Eindringen der keratinreduzierenden Substanz in die Faser ermöglicht wird. Die keratinreduzierende Substanz spaltet einen Teil der Disulfid-Bindungen des Keratins zu -SH-Gruppen, so daß es zu einer Lockerung der Peptidvernetzung und infolge der Spannung der Faser durch die mechanische Verformung zu einer Neuorientierung des Keratingefüges kommt. Unter dem Einfluß des Oxidationsmittels werden erneut Disulfid-Bindungen geknüpft, und auf diese Weise wird das Keratingefüge in der vorgegebenen Verformung neu fixiert.

Ein bekanntes derartiges Verfahren stellt die Dauerwell-Behandlung menschlicher Haare dar. Dieses kann sowohl zur Erzeugung von Locken und Wellen in glattem Haar als auch zur Glättung von gekräuselten Haaren angewendet werden.

Wenngleich dieses als Dauerwelle bezeichnete Verfahren heute in großem Umfang angewendet wird, werden dafür nach wie vor Mittel eingesetzt, die hinsichtlich einer Reihe von Punkten nicht als optimal

angesehen werden können. Insbesondere ist man bestrebt, unter Beibehaltung der gewünschten Umformleistung die bei strapaziertem, insbesondere bei oxidativ vorbehandeltem, Haar auftretenden Schädigungen, die bis hin zum Haarbruch gehen können, zu verringern und das Haar vor überhöhter Austrocknung und Feuchtigkeitsverlust zu schützen. Gleiches gilt für die in manchen Fällen auftretenden Probleme im Kopfhautbereich aufgrund von dermatologischer Unverträglichkeit. Ein weiteres Problem besteht ferner darin, daß die Zubereitungen insbesondere bei Temperaturlagerung leicht eindicken und dann nicht mehr problemlos anwendbar sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat daher darin bestanden, ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichem Haar, zur Verfügung zu stellen, welches frei von den oben geschilderten Nachteilen ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, bei welchem man die Faser vor und/oder nach einer mechanischen Verformung mit einer wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz behandelt, nach einer Einwirkungszeit mit einer ersten Spülung spült, dann mit einer wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels fixiert und ebenfalls nach einer Einwirkungszeit spült, welches sich dadurch auszeichnet, daß man wäßrige Zubereitung der keratinreduzierenden Substanz und/oder des Oxidationsmittels mit

- (a) 0,1 bis 20 Gew.-% alkoxylierten Carbonsäureestern und
- (b) 0,1 bis 20 Gew.-% Fettsäurepartialglyceride

einsetzt, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine wesentliche Verringerung der Schädigung des Haares unter Erhalt oder sogar Steigerung der Umformleistung erzielt werden kann, wenn die eingesetzten wäßrigen Zubereitungen eine Mischung aus alkoxylierten Carbonsäureestern und Fettsäurepartialglyceriden enthalten. Diese Mischungen führen nach der Verformung zu einer Stabilisierung und Kräftigung der Haare und liefern somit einen gleichzeitigen Schutz der Haare vor Austrocknung und Feuchtigkeitsverlust. Weiterhin zeigen die Zubereitungen darüber hinaus eine gute dermatologische Verträglichkeit. Die Erfindung schließt die Erkenntnis mit ein, daß sich die Performance weiter verbessern läßt, wenn man zusätzlich Esterquats und/oder Proteinhydrolysate einsetzt.

Alkoxylierte Carbonsäureester

Alkoxylierte Carbonsäureester, die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Komponente (a) zwingend enthalten sind, sind aus dem Stand der Technik bekannt. So sind beispielsweise derartige alkoxylierte Carbonsäureester durch Veresterung von alkoxylierten Carbonsäuren mit Alkoholen zugänglich. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen jedoch durch Umsetzung von Carbonsäureestern mit Alkylenoxiden unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt, insbesondere unter Verwendung von calciniertem Hydrotalcit gemäß der Deutschen Offenlegungsschrift **DE 3914131 A**, die Verbindungen mit einer eingeschränkten Homolgenverteilung liefern. Nach diesem Verfahren können sowohl Carbonsäureester von einwertigen Alkoholen als auch von mehrwertigen Alkoholen alkoxyliert werden. Bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung werden alkoxylierte Carbonsäureester von einwertigen Alkoholen, die der allgemeinen Formel (I) folgen,



in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest, abgeleitet von einer Carbonsäure, AlkO für Alkylenoxid und R^2 für einen aliphatischen Alkylrest, abgeleitet von einem einwertigen aliphatischen Alkohol, steht. Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I), in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 30, vorzugsweise 6 bis 22 und insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, AlkO für einen $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -, $\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O}$ - und/oder $\text{CH}_2\text{-CHCH}_3\text{O}$ -Rest, n durchschnittlich für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 und insbesondere 10 bis 15 und R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 und/oder 2 Kohlenstoffatomen und insbesondere Methyl steht.

Bevorzugte Acylreste leiten sich von Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft ab, insbesondere von linearen, gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, zum Beispiel aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz. Beispiele für derartige Carbonsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und/oder Erucasäure.

AlkO steht für die Alkylenoxide, die mit den Carbonsäureestern umgesetzt werden und umfassen Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, insbesondere Ethylenoxid alleine.

Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I), in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, AlkO für einen $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Rest, n für Zahlen von 5 bis 20 und R^2 für einen Methylrest steht. Beispiele für

derartige Verbindungen sind mit im Durchschnitt 5, 7, 9 oder 11 Mol Ethylenoxid alkoxylierte Laurinsäuremethylester, Kokosfettsäuremethylester und Talgfettsäuremethylester.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können die alkoxylierten Carbonsäureester in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% – jeweils bezogen auf die keratinreduzierende Substanz bzw. das Oxidationsmittel – eingesetzt werden.

Fettsäurepartialglyceride

Fettsäurepartialglyceriden, welche die Komponente (b) bilden, also Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der Formel (II),



in der R^3CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^4 und R^5 unabhängig voneinander für R^3CO oder OH und die Summe $(a+b+c)$ für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 25 steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R^4 und R^5 OH bedeutet. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Ölsäuremonoglyceride. Vorzugsweise werden Ölsäure monoglyceride eingesetzt.

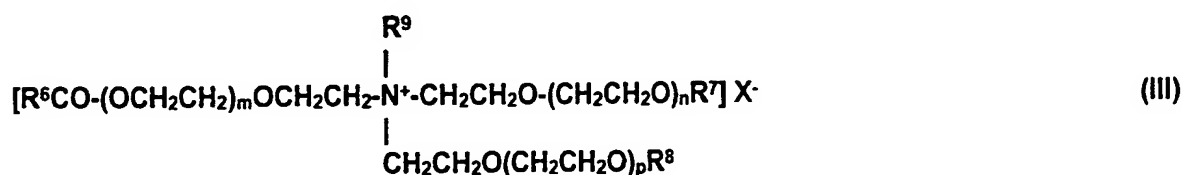
Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Fettsäurepartialglyceride in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% – jeweils bezogen auf die keratinreduzierende Substanz bzw. das Oxidationsmittel – eingesetzt werden.

Esterquats

Unter der Bezeichnung „Esterquats“ werden im allgemeinen quaternierte Fettsäuretriethanolaminester-salze verstanden. Es handelt sich dabei um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Inter-

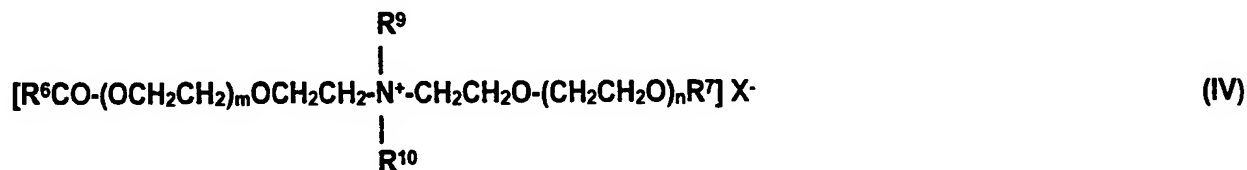
nationale Patentanmeldung WO 91/01295 (Henkel) verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Aus der Deutschen Patentschrift DE 4308794 C1 (Henkel) ist überdies ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats bekannt, bei dem man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R. Puchta et al. in Tens.Surf.Det., 30, 186 (1993), M. Brock in Tens.Surf.Det. 30, 394 (1993), R. Lagerman et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc., 71, 97 (1994) sowie I. Shapiro in Cosm.Toil. 109, 77 (1994) erschienen.

Die quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalze folgen der Formel (III),



in der R^6CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^6CO , R^9 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe, m , n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische $\text{C}_{12/18}$ -Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche $\text{C}_{16/18}$ -Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (III) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der R^7CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^7 für R^6CO , R^8 für Wasserstoff, R^9 für eine Methylgruppe, m , n und p für 0 und X für Methylsulfat steht.

Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (IV) in Betracht,



in der R^6CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für Wasserstoff oder R^6CO , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (V) zu nennen,



in der R^6CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für Wasserstoff oder R^6CO , R^9 , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Schließlich kommen als Esterquats noch Stoffe in Frage, bei denen die Ester- durch eine Amidbindung ersetzt ist und die vorzugsweise basierend auf Diethylentriamin der Formel (VI) folgen,



in der R^6CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für Wasserstoff oder R^6CO , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Derartige Amidesterquats sind beispielsweise unter der Bezeichnung Incroquat (Croda) im Markt erhältlich.

Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (III) genannten Beispiele auch für die Esterquats der Formeln (IV) bis (VI). Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 Gew.-%iger alkoholischer Lösungen in den Handel, die bei Bedarf problemlos mit Wasser verdünnt werden können. Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können

die Esterquats in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 und insbesondere 1 bis 3 Gew.-% – jeweils bezogen auf die keratinreduzierende Substanz bzw. das Oxidationsmittel – eingesetzt werden.

Proteinhydrolysate

Proteinhydrolysate stellen Abbauprodukte von tierischen oder pflanzlichen Proteinen, beispielsweise Collagen, Elastin oder Keratin und vorzugsweise Mandel- und Kartoffelprotein sowie insbesondere Weizen-, Reis- und Sojaprotein dar, die durch saure, alkalische und/oder enzymatische Hydrolyse gespalten werden und danach ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 600 bis 4000, vorzugsweise 2000 bis 3500 aufweisen. Obschon Proteinhydrolysate in Ermangelung eines hydrophoben Restes keine Tenside im klassischen Sinne darstellen, finden sie wegen ihrer dispergierenden Eigenschaften vielfach Verwendung zur Formulierung oberflächenaktiver Mittel. Übersichten zu Herstellung und Verwendung von Proteinhydrolysaten sind beispielsweise von G. Schuster und A. Domsch in *Seifen Öle Fette Wachse* **108**, 177 (1982) bzw. *Cosm.Toil.* **99**, 63 (1984), von H. W. Steisslinger in *Parf.Kosm.* **72**, 556 (1991) und F. Aurich et al. in *Tens.Surf.Det.* **29**, 389 (1992) erschienen. Vorzugsweise werden pflanzliche Proteinhydrolysate auf Basis von Weizengluten oder Reisprotein eingesetzt, deren Herstellung in den beiden Deutschen Patentschriften DE 19502167 C1 und DE 19502168 C1 (Henkel) beschrieben wird. Die Proteinhydrolysate können im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens auch kationisch oder anionisch modifiziert sein.

Kationische Derivate erhält man dann durch Umsetzung mit Verbindungen, die üblicherweise quartäre Ammoniumgruppen tragen oder durch Umsetzung mit entsprechenden Aminen und anschließende Quaternierung. Eine Reihe solcher quartärer Proteinhydrolysate sind als Handelsprodukte erhältlich, beispielsweise:

- kationisches Kollagenhydrolysat, beispielsweise das unter der Bezeichnung Lamequat®L auf dem Markt befindliche Produkt (INCI-Bezeichnung: Lauryldimonium Hydroxypropylamino Hydrolyzed Animal Protein; Chemische Fabrik Grünau)
- kationisches Keratinhydrolysat, beispielsweise das unter der Bezeichnung Croquat® auf dem Markt befindliche Produkt (INCI-Bezeichnung: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin; Croda)
- kationisches Weizenhydrolysat, erhältlich unter der Bezeichnung Gluadin® WQ (CTFA-Bezeichnung: Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolized Wheat Protein; Henkel KGaA) das unter der Bezeichnung Crotein® Q erhältliche Produkt, gemäß INCI ein "Steartrimonium Hydrolyzed Animal Protein" (Croda) sowie das als Lexein® Q X 3000 (Inolex) erhältliche quaternierte Eiweißhydrolysat.

Anionische Derivate von Proteinhydrolysaten werden üblicherweise durch Umsetzung der Proteinhydrolysate mit organischen Säuren erhalten. Solche Säuren sind beispielsweise Ölsäure, Myristinsäure, Undecylensäure, Kokosfettsäure und Abietinsäure. Die Kondensationsprodukte können auch in Form von Salzen, insbesondere Natrium-, Kalium- und Triethanolaminsalzen vorliegen. Solche Kondensationsprodukte auf Basis Kollagenhydrolysat tragen auch die INCI-Bezeichnungen Oleoyl Hydrolyzed Animal Protein, Myristoyl Hydrolyzed Animal Protein, Oleoyl Hydrolyzed Animal Collagen, Potassium Coco Hydrolyzed Animal Protein, TEA Abietoyl Hydrolyzed Animal Collagen, Potassium Undecylenoyl Hydrolyzed Animal Collagen und TEA Coco Hydrolyzed Animal Collagen. Handelsprodukte sind beispielsweise Lamepon®LPO, Lamepon®4 SK, Lamepon®UD, Lamepon®460, Lamepon®PA TR, Lamepon®ST 40 und Lamepon®S (Grünau) sowie Lexein®A 240, Lexein®S 620 und Lexein®A 520 (Inolex). Kondensationsprodukte von Elastinhydrolysaten mit Fettsäuren wie beispielsweise Laurinsäure (INCI-Bezeichnung: Lauroyl Hydrolyzed Animal Elastin) können ebenfalls eingesetzt werden. Crolastin®AS (Croda) ist ein entsprechendes Marktprodukt. Unter der Bezeichnung Guadin® WK erhältlich ist ein Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein; (Henkel KGaA). Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Handelsprodukte sind Lexein®A 200 (Inolex), Lamepon®PO-TR, Lamepon®PA-K, Lamepon®S-MV und Lamepon®S-TR (Grünau) und Crotein®CCT (Croda).

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können die gegebenenfalls kationisch oder anionisch modifizierten Proteinhydrolysate in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 und insbesondere 1 bis 3 Gew.-% – jeweils bezogen auf die keratinreduzierende Substanz bzw. das Oxidationsmittel – eingesetzt werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Unter Einsatz von Esterquats werden Well- und Fixiermittel erhalten, die nicht nur mild sind und ausgezeichnete Eigenschaften in der Haarverformung aufweisen, sondern auch bei Temperaturlagerung nicht eindicken und eine vorteilhafte Viskosität nach Brookfield im Bereich von 4.000 bis 7.000 mPas aufweisen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung von wäßrigen Zubereitungen der keratinreduzierenden Substanz und/oder des Oxidationsmittels, enthaltend

- (a) alkoxylierte Carbonsäureester und
- (b) Fettsäurepartialglyceride

zur Herstellung von Well- und Fixiermitteln, in denen sie in Mengen von jeweils 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% enthalten sein können, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

Im weiteren werden folgende Bezeichnungen verwendet:

- "Wellmittel" für die wäßrige Zubereitungen der keratinreduzierenden Substanz,
- "Zwischenspülung" für die erste Spülung und
- "Fixiermittel" für die wäßrige Zubereitung des Oxidationsmittels.

Weiterhin werden die Einzelheiten der erfindungsgemäßen Lehre anhand von Dauerwellmitteln geschildert. Die entsprechenden Mittel eignen sich aber in gleichem Maße und mit den gleichen Vorteilen zum Glätten von natürlich gekräuselten oder gewellten Haaren.

Wellmittel

Wellmittel, zu deren Herstellung man die alkoxylierten Carbonsäureester und Fettsäurepartialglyceride verwenden kann und die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens Anwendung finden, enthalten zwingend die als keratinreduzierende Substanzen bekannten Mercaptane. Solche Verbindungen sind beispielsweise Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, Dithiodiglykolsäure, Glycerylmonothioglykolat (pH 6-8) Thioäpfelsäure, Mercaptoethansulfonsäure sowie deren Salze und Ester, Cysteamin, Cystein, Bunte Salze und Alkalisalze der schwefligen Säure. Bevorzugt geeignet sind die Alkali- oder Ammoniumsalze der Thioglykolsäure und/oder der Thiomilchsäure sowie die freien Säuren. Diese werden in den Wellmitteln bevorzugt in Konzentrationen von 0,5 bis 1,0 Mol/kg bei einem pH-Wert von 5 bis 12, besonders bevorzugt von 7 bis 9,5 und insbesondere 6,0 bis 8,0 eingesetzt. Die Wellmittel können als gebrauchsfertige Mischungen formuliert werden, die vom Friseur oder Endverbraucher direkt angewendet werden können. Es hat sich in manchen Fällen aber als vorteilhaft oder notwendig erwiesen, wenn die Mittel als sogenannte 2-Komponenten-Mischungen formuliert werden, die erst vom Anwender zum gebrauchsfertigen Wellmittel vermischt werden. In diesem Fall enthält eine Formulierung das Reduktionsmittel in einem geeigneten Träger, z.B. Wasser oder einer Emulsion.

Fixiermittel

Zwingender Bestandteil der Fixiermittel, zu deren Herstellung man die alkoxylierten Carbonsäureester und Fettsäurepartialglyceride verwenden kann und die ebenfalls Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren finden, sind Oxidationsmittel, z. B. Natriumbromat, Kaliumbromat, Wasserstoffperoxid, und die zur Stabilisierung wäßriger Wasserstoffperoxidzubereitungen üblichen Stabilisatoren. Der pH-Wert solcher wäßriger Wasserstoffperoxid-Zubereitungen, die üblicherweise etwa 0,5 bis 3,0 Gew.-% H_2O_2 enthalten, liegt bevorzugt bei 2 bis 4; er wird durch anorganische Säuren, bevorzugt Phosphorsäure, eingestellt. Fixiermittel auf Bromat-Basis enthalten die Bromate üblicherweise in Konzentrationen von 1 bis 10 Gew.-% eingesetzt und der pH-Wert der Lösungen wird auf 4 bis 8 eingestellt. Gleichfalls geeignet sind Fixiermittel auf enzymatischer Basis (Peroxidasen), die keine oder nur geringe Mengen

an Oxidationsmitteln, insbesondere H_2O_2 , enthalten. Es kann bevorzugt sein, das Oxidationsmittel als 2-Komponenten-System zu formulieren. Die beiden Komponenten, von denen die eine bevorzugt eine Wasserstoffperoxidlösung oder eine wäßrige Lösung eines anderen Oxidationsmittels ist und die andere die übrigen Bestandteile enthält, werden ebenfalls erst kurz vor der Anwendung vermischt.

Tenside

Sowohl Well- als auch Fixiermittel können weitere Tenside in untergeordneten Mengen enthalten. Als untergeordnete Mengen werden erfindungsgemäß Mengen von weniger als 70 %, insbesondere weniger 50 % an Aktivsubstanz verstanden. Als weitere Tenside kommen prinzipiell alle für Haarbehandlungsmittel, insbesondere auf dem Verformungsgebiet, bekannten Tenside in Betracht. Dies sind:

Anionische Tenside wie beispielsweise Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfo triglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammmoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J. Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J. Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen.

Der Fachmann wird dabei bevorzugt solche Tenside auswählen, die aufgrund ihres geringen Reizpotentials oder ihrer Quellwirkung vorteilhaft sind. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten aber weder Well- noch Fixiermittel weitere Tenside außer Alkylpolyglykosiden, Fettsäure-N-alkylglucamiden, Esterquats und pflanzlichen Proteinhydrolysaten. Auch die Zwischenspülung enthält bevorzugt neben Wasser und gelösten Salzen keine weiteren Komponenten. Weiterhin kann es von Vorteil sein, wenn Wellmittel und Fixiermittel auf der gleichen Tensidbasis aufgebaut sind.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Neben den bevorzugten Hilfs- und Zusatzstoffen, wie Esterquats oder weitere Tenside, Proteinhydrolysate, Well- und Fixiermittel können die Wellmittel zusätzlich alle für diesen Zweck bekannten Inhaltsstoffe enthalten, wie z.B. Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Filmbildner, Quellmittel, Hydrotrope, Strukturanten, Komplexbilder, Trübungsmittel, Treibmittel, Konservierungsmittel, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen.

Als **Perlglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten.

Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacryamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäuregly-

ceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luvisquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der **FR 2252840 A** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als **anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere** kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, un- vernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in **Cosm.Toil.** 91, 27 (1976).

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reis-keimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage.

Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylethan, Trimethylpropan, Trimethylbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propanediol.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als **Strukturanten** eignen sich beispielsweise Glucose oder Maleinsäure. Als **Komplexbildner** können EDTA, Phenazetin, NTA und Phosphonsäuren eingesetzt werden. Als **Trübungsmittel** dient beispielsweise Latex.

Als **Parfümöle** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkane mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrall, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Sowohl Wellmittel als auch Fixiermittel können als Creme, Gel oder Flüssigkeit formuliert sein. Weiterhin ist es möglich, die Mittel in Form von Schaumaerosolen zu konfektionieren, die mit einem verflüssigten Gas wie z. B. Propan-Butan-Gemischen, Stickstoff, Kohlendioxid, Luft, Distickstoffoxid, Dimethylether, Fluorchlorkohlenwasserstofftreibmitteln oder Gemischen davon in Aerosolbehältern mit Schaumventil abgefüllt werden. Die Well- und Fixiermittel können dabei mit allen, dem Fachmann bekannten, üblichen Vorbehandlungsmitteln, Zwischenspülungen und/oder Nachbehandlungsmitteln (zur Verbesserung von Avivage und Haltbarkeit der Frisur) kombiniert werden.

Beispiele

Die folgenden Beispiele illustrieren die Herstellung von Fixierlösungen auf Basis der erfindungsgemäßen Tenside (1, 2, 3) und Panthenol (V1, V2). Zur Herstellung der Zubereitungen wird Wasser auf 75 °C erhitzt, die alkoxylierten Carbonsäureester und Partialglyceride sowie gegebenenfalls die weiteren Tenside eingerührt und homogenisiert. Anschließend läßt man die Mischung bis auf 40 °C abkühlen und rührt dann die übrigen Inhaltsstoffe ein. Darüber hinaus werden Humanhaare (Alkinco 6634) nach der Anwendung der in Tabelle 1 aufgeführten Mischungen einer thermischen Analyse unterworfen. Mit Hilfe der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (HP-DSC; F.J. Wortmann et al., J. Appl. Polym. Sci. 1993, 48, S. 137ff.) wird der Umwandlungspunkt der behandelten Haarprobe im Vergleich zur unbehandelten Haarprobe (HP-DSC = 152,5°C) gemessen.

Die Zusammensetzung der Fixiermittel ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Fixiermittel (Mengenangaben als Gew.-%)

Zusammensetzung/Performance	1	2	3	V1
C _{12/18} Kokosfettsäure + 2EO-methylester	5	3	10	-
Monomuls® 90-O18 Glyceryl Oleate	10	3	5	-
Dehyquart® C 4046 Cetaryl Alkohol (and) Dipalmitoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate (and) Cetearyl Sulfate	-	1,0	-	-
Panthenol	-	-	-	3,0
Guadin® WQ Lauridominium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein	-	-	1,2	1,2
Turpinal® SL Etidronic Acid	0,3	0,3	0,3	0,3
Wasserstoffperoxid (35 Gew.-%ig)	7,5	7,5	7,5	7,5
Wasser	ad 100			
pH-Wert	2,5	2,7	2,8	2,8
Brookfield-Viskosität, [mPas], (23 °C, Sp. TC, 10 Upm)	4.900	3.600	6.150	6.150
Umwandlungspunkt nach HP-DSC	140,4	150,7	151,1	149,8

Patentansprüche

1. Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern, bei welchem man die Faser vor und/oder nach einer mechanischen Verformung mit einer wäßrigen Zubereitung einer keratinreduzierenden Substanz behandelt, nach einer Einwirkungszeit mit einer ersten Spülung spült, dann mit einer wäßrigen Zubereitung eines Oxidationsmittels fixiert und ebenfalls nach einer Einwirkungszeit spült, **dadurch gekennzeichnet**, daß man wäßrige Zubereitung der keratinreduzierenden Substanz und/oder des Oxidationsmittels mit

- (a) 0,1 bis 20 Gew.-% alkoxylierten Carbonsäureestern und
- (b) 0,1 bis 20 Gew.-% Fettsäurepartialglyceriden

einsetzt, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) einsetzt,



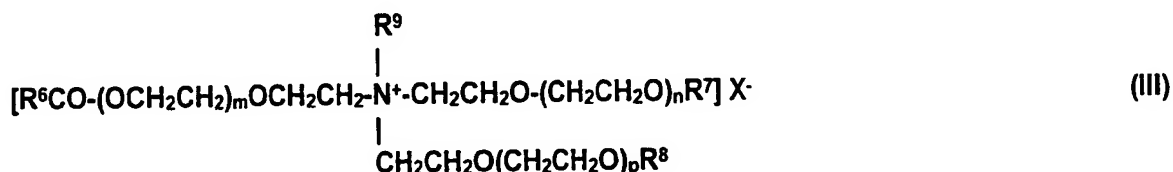
in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, $AlkO$ für einen CH_2CH_2O -, $CHCH_3CH_2O$ - und/oder CH_2-CHCH_3O -Rest, n durchschnittlich für Zahlen von 1 bis 30 und R^2 für einen aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (a) alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) einsetzt, in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, $AlkO$ für einen CH_2CH_2O -Rest, n für Zahlen von 5 bis 20 und R^2 für einen Methylrest steht.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (b) Fettsäurepartialglyceride der Formel (II) einsetzt,



in der R^3CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^4 und R^5 unabhängig voneinander für R^3CO oder OH und die Summe $(a+b+c)$ für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 25 steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R^4 und R^5 OH bedeutet.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als weitere Tenside Esterquats der Formel (III) einsetzt,



in der R^6CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^6CO , R^9 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(CH_2CH_2O)_qH$ -Gruppe, m , n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als weitere Tenside gegebenenfalls kationisch oder anionisch modifizierte Proteinhydrolysate einsetzt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die weiteren Tenside in Mengen von jeweils 0,1 bis 10 Gew.-% – bezogen auf die keratinreduzierende Substanz bzw. das Oxidationsmittel – einsetzt.
8. Verwendung von wäßrigen Zubereitungen der keratinreduzierenden Substanz und/oder des Oxidationsmittels, enthaltend

(a) 0,1 bis 20 Gew.-% alkoxylierte Carbonsäureester und

(b) 0,1 bis 20 Gew.-% Fettsäurepartialglyceride

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen, zur Herstellung von Well- und Fixiermitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. National Application No

PCT/EP 00/05171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 753 606 A (U. HEES ET AL.) 19 May 1998 (1998-05-19) column 4, line 37 - line 39; claims 1,2,9-13,15	1-3
A	DE 197 32 015 C (HENKEL) 23 July 1998 (1998-07-23) page 5, line 55 - line 59; claims 1-10	1,5
A	GB 2 242 358 A (BOOTS) 2 October 1991 (1991-10-02) page 8, line 1-6 ; page 10, paragraph 2; claims 1,7	1
A	US 5 279 313 A (T. CLAUSEN) 18 January 1994 (1994-01-18) claims 1,6	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2000

Date of mailing of the international search report

22/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willekens, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. .tional Application No

PCT/EP 00/05171

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5753606	A	19-05-1998	DE 4326112 A	09-02-1995
			DE 59402172 D	24-04-1997
			WO 9504803 A	16-02-1995
			EP 0712436 A	22-05-1996
			ES 2099628 T	16-05-1997
			JP 9501195 T	04-02-1997
DE 19732015	C	23-07-1998	EP 0893120 A	27-01-1999
GB 2242358	A	02-10-1991	NONE	
US 5279313	A	18-01-1994	DE 4026235 A	20-02-1992
			BR 9105878 A	17-11-1992
			WO 9203120 A	05-03-1992
			EP 0496843 A	05-08-1992
			ES 2042467 T	16-12-1993

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 753 606 A (U. HEES ET AL.) 19. Mai 1998 (1998-05-19) Spalte 4, Zeile 37 - Zeile 39; Ansprüche 1,2,9-13,15	1-3
A	DE 197 32 015 C (HENKEL) 23. Juli 1998 (1998-07-23) Seite 5, Zeile 55 - Zeile 59; Ansprüche 1-10	1,5
A	GB 2 242 358 A (BOOTS) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) Seite 8, Zeile 1-6 ; Seite 10, Absatz 2; Ansprüche 1,7	1
A	US 5 279 313 A (T. CLAUSEN) 18. Januar 1994 (1994-01-18) Ansprüche 1,6	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Willekens, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.ionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05171

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5753606 A	19-05-1998	DE 4326112 A	09-02-1995
		DE 59402172 D	24-04-1997
		WO 9504803 A	16-02-1995
		EP 0712436 A	22-05-1996
		ES 2099628 T	16-05-1997
		JP 9501195 T	04-02-1997
DE 19732015 C	23-07-1998	EP 0893120 A	27-01-1999
GB 2242358 A	02-10-1991	KEINE	
US 5279313 A	18-01-1994	DE 4026235 A	20-02-1992
		BR 9105878 A	17-11-1992
		WO 9203120 A	05-03-1992
		EP 0496843 A	05-08-1992
		ES 2042467 T	16-12-1993

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 4163 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/05171	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/06/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/06/1999
Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nach ☐ eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Zeitpunkt ihrer Einreichung hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme einlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1-3

☐ vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference H 4163 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/05171	International filing date (day/month/year) 06 June 2000 (06.06.00)	Priority date (day/month/year) 15 June 1999 (15.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A61K 7/09		
Applicant COGNIS DEUTSCHLAND GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 21 December 2000 (21.12.00)	Date of completion of this report 09 April 2001 (09.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/05171

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-16, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-8, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/05171

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Novelty (PCT Article 33(2))

None of the documents cited in the international search report deals with processes for durable shaping of keratin fibers.

Moreover, the composition of the aqueous preparation used in this process, particularly the combination of alkoxylated carboxylic acid esters and fatty acid partial glycerides, is not disclosed.

The process as defined in independent Claim 1 of the present application is thus novel over the documents cited in the international search report.

The use of such aqueous preparations for producing waving and fixing agents as defined in independent Claim 8 is likewise not implicit in the documents cited in the international search report.

Claims 2-7 are dependent on Claim 1 and represent preferred embodiments. Consequently, they satisfy the PCT requirements concerning novelty.

Inventive step (PCT Article 33(3))

The present application addresses the problem of providing a process for durable shaping of keratin fibers that avoids the disadvantages of the prior art processes (cf. the application, page 2, lines 1-10).

The problem is solved in that a mixture of alkoxyated carboxylic acid esters and fatty acid partial glycerides is added to the aqueous preparations.

Since none of the documents cited in the international search report deal with a process for durable shaping of keratin fibers (cf. above), the process of the present application is considered to be an alternative process to the prior art (comparative Example VI) that cannot be derived at least from the documents cited in the international search report (cf. also Box VIII).

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. It is not clear from the examples whether or not the process claimed is in fact an improvement over comparative Example V1.
2. The text accompanying the examples cites a second comparative Example V2, which is not in the following Table 1.
3. It is not clear what role the esterquats play. According to the claims, they are only a preferred, but not an essential feature.

According to page 8 (Industrial applicability, first sentence), it appears that precisely the esterquats are an important component of the preparation for achieving the desired properties.

1207

3-1

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 4163 PCT Eggers/Wa	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05171	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/06/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A61K7/09		
Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
- I ☒ Grundlage des Berichts
 - II ☐ Priorität
 - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 21/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 09.04.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Renoth, H Tel. Nr. +49 89 2399 8589 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-16 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-8 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05171

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

zu Punkt V

Neuheit, Artikel 33(2) PCT

Keines der Dokumente des internationalen Recherchenberichts behandelt Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern.

Zudem ist die Zusammensetzung der in diesem Verfahren verwendeten wäßrigen Zubereitung, insbesondere die Kombination von alkoxylierten Carbonsäureestern und Fettsäurepartialglyceriden, nicht offenbart.

Das Verfahren wie es im unabhängigen Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung definiert wird, ist somit neu gegenüber den Dokumenten des internationalen Recherchenberichts.

Eine Verwendung solcher wäßriger Zubereitungen zur Herstellung von Well- und Fixiermitteln, wie im unabhängigen Anspruch 8 definiert, ist den Dokumenten des internationalen Recherchenberichts ebenfalls nicht zu entnehmen.

Die Ansprüche 2-7 sind vom Anspruch 1 abhängig und stellen bevorzugte Ausführungsformen dar. Sie erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit.

Erfinderische Tätigkeit, Artikel 33(3) PCT

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist es ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern bereitzustellen, das die Nachteile der Verfahren des Stands der Technik nicht aufweist (vgl. Anmeldung Seite 2, Zeilen 1-10).

Die Aufgabe wird gelöst, indem den wäßrigen Zubereitungen eine Mischung aus alkoxylierten Carbonsäureestern und Fettsäurepartialglyceriden hinzugefügt wird.

Da sich keines der Dokumente des internationalen Recherchenberichts mit einem Verfahren zur dauerhaften Verformung von Keratinfasern befaßt (vgl. oben), wird das Verfahren der vorliegenden Anmeldung als ein alternatives Verfahren zum Stand der Technik (Vergleichsbeispiel V1) betrachtet, welches zumindest aus den Dokumenten des internationalen Recherchenberichts nicht ableitbar ist (vgl. auch Punkt VIII).



zu Punkt VIII

1. Aus den Beispielen läßt sich nicht erkennen, ob das beanspruchte Verfahren tatsächlich eine Verbesserung gegenüber dem Vergleichsbeispiel V1 aufweist.
2. Im Begleittext zu den Beispielen ist ein zweites Vergleichsbeispiel V2 genannt, welches in der folgenden Tabelle 1 fehlt.
3. Es ist nicht klar, welche Rolle die Esterquats spielen. Laut den Ansprüchen sind sie nur bevorzugt, aber kein wesentliches Merkmal.
Gemäß Seite 8 (Gewerbliche Anwendbarkeit, 1. Satz) scheint es jedoch so, als ob gerade die Esterquats ein wichtiger Bestandteil der Zubereitung zum Erreichen der gewünschten Eigenschaften sind.



•
•
•
•